

COATING LIQUID FOR USE IN FORMING ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM, METHOD FOR FORMING ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM, AND METHOD FOR FORMING ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM OF LOW REFLECTIVITY

Patent number: JP11005929
Publication date: 1999-01-12
Inventor: ABE KEISUKE; SANADA YASUHIRO; ISHIZEKI KENJI
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- **international:** C09D5/24; B05D5/12; B05D7/00; H01J9/20; H01J29/88
- **europaean:**
Application number: JP19970217850 19970812
Pri rity number(s):

Abstract of JP11005929

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating liquid for use in forming electrically conductive film that can form an electrically conductive film contributing to the improvement of contrast due to the occurrence of absorption over the whole visible light region, and also excellent in low reflectivity by heat treatment at a low temperature, by using a sol of metal fine particles of Ru.

SOLUTION: This coating liquid for use in forming electrically conductive film is prepared by dispersing metal fine particles of Ru homogeneously in a sol form in water, an organic solvent or the like. Fine particles formed by chemical reduction of a Ru salt are preferably used. The average coagulated particle diameter and the powder volume resistance of the metal particles are preferably 200 nm or less and 0.01 ohm.cm or less, respectively. This coating liquid may contain a silicon compound for adjusting the surface tension, the spreadability and the like of the liquid, and may also contain a metal oxide of Sn, Sb, In or the like, for example, for adjusting the thickness of the resulting conductive film. An electrically conductive film having a low reflectivity is provided by forming, on this electrically conductive film, a film having a lower refractive index than that of this film (SiO₂ or MgF₂).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-5929

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 9 D 5/24		C 0 9 D 5/24	
B 0 5 D 5/12		B 0 5 D 5/12	B
	7/00		H
H 0 1 J 9/20		H 0 1 J 9/20	A
	29/88		29/88
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-217850

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月12日

(31) 優先権主張番号 特願平9-106373

(32) 優先日 平9(1997) 4月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 阿部 啓介

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 真田 恭宏

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 石関 健二

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 導電膜形成用塗布液、導電膜の形成方法、および低反射性導電膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 低温熱処理により形成できる高性能導電膜および低反射導電膜の提供。

【解決手段】 Ruの金属微粒子のゾルを含む塗布液を基体上に塗布して加熱する導電膜の形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】Ruの金属微粒子のゾルを含有してなる導電膜形成用塗布液。

【請求項2】金属微粒子の平均凝集粒径が、200nm以下である請求項1記載の導電膜形成用塗布液。

【請求項3】金属微粒子の粉体体積抵抗が、0.01Ωcm以下である請求項1または2記載の導電膜形成用塗布液。

【請求項4】塗布液が、ケイ素化合物を含む請求項1、2または3記載の導電膜形成用塗布液。

【請求項5】塗布液が、さらにSn、Sb、In、Zn、Ga、AlおよびRuからなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物を含む請求項1、2、3または4記載の導電膜形成用塗布液。

【請求項6】請求項1、2、3、4または5記載の導電膜形成用塗布液を基体上に塗布して加熱することを特徴とする導電膜の形成方法。

【請求項7】請求項6記載の形成方法により形成された導電膜。

【請求項8】請求項7記載の導電膜上に、該導電膜より低屈折率の膜を形成することを特徴とする低反射性導電膜の形成方法。

【請求項9】導電膜より低屈折率の膜として、SiO₂またはMgF₂からなる膜を用いる請求項8記載の低反射性導電膜の形成方法。

【請求項10】請求項8または9記載の形成方法により形成された低反射性導電膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ブラウン管パネルなどの基体表面に形成される導電膜または低反射性導電膜およびその形成方法と、前記導電膜の形成用塗布液に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ブラウン管パネルは高電圧で動作するために、起動時または終了時にその表面に静電気が誘発される。この静電気によりブラウン管パネル表面にほこりが付着してコントラスト低下を引き起こしたり、ブラウン管パネルに直接手を触れた際に軽い電気ショックによる不快感を生じたりすることが多い。

【0003】上述の現象を防止するために、ブラウン管パネル表面に帯電防止膜を付与する試みが種々検討され、例えば、ブラウン管パネル表面を350℃程度に加熱し、該表面にCVD法により酸化スズまたは酸化インジウムなどの導電性酸化物質層を設ける方法（特開昭63-76247）が提案されている。

【0004】しかし、この方法では成膜装置にコストがかかることに加え、ブラウン管パネル表面を高温に加熱するため、ブラウン管内の蛍光体の脱落を生じたり、寸法精度が低下するなどの問題があった。また、導電層に

用いる材料としては酸化スズが最も一般的であるが、酸化スズの場合、低温処理では高性能な膜が得にくい欠点があった。また、近年、電磁波ノイズによる電子機器への電波障害が社会問題となり、それらを防止するため規格の作成および規制が行われている。電磁波ノイズは、導電性塗膜をブラウン管パネル表面に介在させ、導電性塗膜に電磁波が当たり、該塗膜内に渦電流を誘導して、この作用で電磁波を反射させることにより遮断できる。しかし、このためには導電性塗膜は高い電界強度に耐えうる良導電性であることが必要であるが、それほどの良導電性の膜を得ることはさらに困難であった。

【0005】一方、導電膜の製造法としては、ブラウン管パネル表面に金属塩と還元剤の混合液を塗布して導電膜を形成させる方法（特開平6-310058）があるが、この方法では金属導電膜はガラス面にメッキされた状態となり、膜の強度が著しく弱く、かつ該導電膜を洗浄して副生成塩を除去する工程が必要となる問題が生じていた。

【0006】また、Ag、Auなどの微粒子を用いる場合、その粒径が10nm付近になるとプラズマ共鳴吸収という光の吸収が生じ、CRT等の表示装置においては、不具合が生じる。また、Agは特に導電率が高いため電磁波遮蔽膜には適するが、一方その化学的活性が高くかつマイグレーションが生じるため、耐久性の点で充分とはいえない。

【0007】さらには、金属超微粒子ペーストによる金属膜の形成方法（特開平3-281783）があるが、この金属ペーストは炭素数5以上のアルコール類、酢酸エチル、オレイン酸エチル、酢酸ブチル、またはグリセリドを含有し比較的粘調であるため、数μmの厚さの導電膜形成には優れているが、50～150nmという光学薄膜の形成や、大面積へのコーティングには不向きである。

【0008】また、導電膜および低反射性導電膜のコーティング法による形成は、従来より光学機器のみならず、民生用機器、特にTV、コンピュータ端末のCRTに関して数多くの検討がなされてきた。すなわち、例えば、ブラウン管パネル表面に防眩効果を持たせるために表面に微細な凹凸を有するSiO₂層を付着させたり、フッ酸により表面をエッチングして凹凸を設けるなどの方法（特開昭61-118931）が採られてきた。

【0009】しかし、これらの方法は、外部光を散乱させるノングレア処理と呼ばれ、本質的に低反射性層を設ける方法でないため、反射率の低減には限界があり、また、ブラウン管パネルなどにおいては、解像度を低下させる原因ともなっている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術による導電膜および低反射性導電膜の上述の欠点を解消しようとするものであり、低温熱処理により形成が可能な

高性能導電膜および低反射性導電膜とその形成方法、および前記導電膜の形成用塗布液を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、Ruの金属微粒子のゾルを含有してなる導電膜形成用塗布液を提供する。また、該塗布液を基体上に塗布して加熱することを特徴とする導電膜の形成方法を提供する。本発明の特徴は、導電膜を形成するに際し、金属微粒子をゾルの形で含有する塗布液を使用することであり、この塗布液を基体上に塗布して導電膜を形成させた場合、特開平6-310058などに記載のような金属塩と還元液からなる塗布液を用いたメッキ膜とは異なり、微少な孔が導電膜中に導入される。

【0012】そして、当該導電膜の上にケイ素化合物を形成するSiアルコキシドの加水分解物を含有する塗布液を塗布した場合に、この孔にケイ素化合物が侵入し、膜強度が著しく向上する。

【0013】また、本発明においては、特開平6-310058などに記載のような従来法とは異なり、導電膜の形成時に副生成物が生成せず、導電膜とその上に形成される膜との間での膜強度の劣化も生じない。さらに、特開平3-281783に記載されている金属ペーストのように比較的高沸点（沸点150～300℃）の溶媒を必ずしも要しないため、膜を低温（150～160℃）で焼成した場合でも、膜中に残留する有機成分がきわめて少なく、強固な膜を形成できる。

【0014】したがって本発明によれば、ブラウン管パネル面などのガラス基体に、前述の問題点を解決した導電膜、またはこの導電膜を1層以上含む低反射性導電膜を形成できる。

【0015】

【発明の実施の形態】次に発明の実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。本発明の導電膜形成用塗布液（以下、本発明の塗布液という）に用いるRu金属は微粒子として用いる。金属微粒子としては、例えば、Ru金属の蒸発凝縮により生成される微粒子などが使用できるが、良好な結果が得られることから、Ru金属の塩を化学還元することにより生成する微粒子が好ましく使用される。

【0016】本発明において化学還元によるRu金属微粒子の生成に用いられる金属塩としては、例えば、ニトロソ硝酸ルテニウム、塩化ルテニウム、塩化ルテニウムアンモニウム、塩化ルテニウムカリウム、塩化ルテニウムナトリウム、酢酸ルテニウムなどが挙げられる。

【0017】上記金属塩の還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ナトリウム、水素化リチウムなどの水素化物やギ酸、シュウ酸、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、ホルムアルデヒドなどが使用できる。金属微粒子の還元析出法

は、特に限定されないが、例えば、金属塩を水または有機溶媒に溶解させ、必要に応じてアンモニアなどでpHを調整した後、還元剤を添加する方法が採用できる。このとき、クエン酸、クエン酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸等の金属粒子分散保護剤を添加することも好ましい。

【0018】この方法においては、金属塩の種類により反応温度を調整することが好ましい。生成した金属微粒子は、適宜洗浄および乾燥される。金属微粒子の粉体体積抵抗は、0.01Ωcm以下であることが好ましい。

【0019】本発明の塗布液は、上記の金属微粒子を水や有機溶媒などにゾルの形に均一に分散させることによって調製される。金属微粒子の粉末は、粒子径があまり大きいと分散しにくくなり、また、塗布液保管中に沈殿等が生じ保存安定性が劣る傾向にあるため、塗布液中のRu金属微粒子の平均凝集粒径は200nm以下、さらには10～160nm、であることが好ましい。平均凝集粒径が10nm未満の微粒子はその調製上実用的でなく、また、平均凝集粒径が160nm超の微粒子は、塗布液中で容易に微粒子同士の凝集が生じ、塗布液の保存安定性が劣る傾向が顕著である。

【0020】平均一次粒径としては塗布液の保存安定性の観点から100nm以下、特に5～80nm、が好ましい。平均一次粒径が5nm未満の微粒子は結晶性が低く、かつ塗膜化した場合、膜中の金属微粒子同士の接触抵抗が増大し、塗膜の導電性が劣る傾向がある。また、平均一次粒径が80nm超の微粒子は、塗布液中で容易に微粒子同士の凝集が生じ、塗布液の保存安定性が劣る傾向が顕著である。

【0021】また、金属微粒子の分散性向上のために、加熱、紫外線の照射、酸化剤への浸漬などにより金属微粒子の表面を一部酸化してもよい。塗布液中の金属微粒子の含有量は、特に限定されないが、通常は0.05～10重量%程度であり、形成される導電膜が所定の厚さとなるように含有量を調整する。0.05重量%未満の場合は所定の膜厚の導電膜が得られ難く、また、10重量%超の場合は均一な膜厚の導電膜が得られ難い傾向（特にスピンコート法では顕著である）があり、かつ液の保存安定性が劣る傾向にある。

【0022】本発明の塗布液の調製においては金属微粒子を水や有機溶媒などに均一に分散させることが好ましい。そのためには、溶媒と金属微粒子との接触を容易ならしめるために充分な攪拌を行うことが必要である。攪拌手段としては、例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ホモミキサーなどの市販の粉碎・分散機を採用できる。また、分散させる際には、20～200℃の範囲で加熱することもできる。溶媒の沸点以上で攪拌する場合には、加圧して液相が保持できるようにする。こうして、Ruの金属微粒子がコロイド粒子として分散した水性ゾルまたはオルガノゾルが得られる。

【0023】本発明においては、前記水性ゾルをそのまま本発明の塗布液として使用できるが、基体に対する塗布性を増すために、金属微粒子を有機溶媒に分散させるか、または水性ゾルの水分を有機溶媒で置換しても使用できる。

【0024】オルガノゾルの形成および上記の媒体の置換などに使用される有機溶媒としては、親水性有機溶媒が好ましく、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルなどのエーテル類、2, 4-ペンタンジオン、ジアセトンアルコールなどのケトン類、乳酸エチル、乳酸メチルなどのエステル類などが挙げられる。

【0025】本発明の塗布液は、上記の有機溶媒や水を含むが、大面積の基体に光学薄膜を形成するために塗布液の粘度は0.1~5cPが好ましい。5cPより粘度が高い場合、均一な光学薄膜を形成しにくい傾向にある。実用上特に0.2~5cPが好ましい。

【0026】本発明の塗布液には、液の表面張力、粘り性等を調整する点から、 $\text{Si}(\text{OR})_y \cdot \text{R}'_{4-y}$ (y は3または4、 R 、 R' はアルキル基)などの加水分解性ケイ素化合物、またはその部分加水分解物(以下、「加水分解性ケイ素化合物またはその部分加水分解物」を単に「ケイ素化合物」という)を添加できる。金属微粒子に対してケイ素化合物は任意の割合で添加できるが、導電性および導電膜の強度を考慮すると、金属微粒子/ SiO_2 換算の該ケイ素化合物(重量比)は1/6~10/1が好ましく、1/4~5/1がさらに好ましい。

【0027】また、本発明の塗布液には、導電膜の膜厚調整などのために、 Sn 、 Sb 、 In 、 Zn 、 Ga 、 Al および Ru からなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物を金属微粒子と同様なゾルの形で含有させることもできる。金属酸化物は金属微粒子に対して任意の割合で使用できるが、金属微粒子/金属酸化物(重量比)は99/1~60/40、さらには95/5~70/30、が好ましい。

【0028】さらに、基体との濡れ性を向上させるために種々の界面活性剤を本発明の塗布液に添加できる。金属微粒子とともにケイ素化合物や金属酸化物などを含む場合の本発明の塗布液の濃度(固形分)は、0.05~10重量%程度が好ましい。0.05重量%未満の場合は所定の膜厚の導電膜が得られ難く、また、10重量%超の場合は均一な膜厚の導電膜が得られ難い傾向(特にスピコート法では顕著である)があり、かつ液の保存安定性が劣る傾向にある。

【0029】こうして得られた本発明の塗布液を基体上に、乾燥後に所定の厚さとなるように塗布し、加熱して導電膜を形成させる。導電膜の厚さは、特に限定されな

いが、通常は50~150nmが好ましい。50nm未満では導電性が充分発現されない場合があり、150nm超では透過率が低下しブラウン管のような表示装置への適用が難しくなる。さらに、150nm超では、導電膜上に低屈折率膜を形成し2層による低反射性導電膜を形成する場合に所定の低反射性能が維持されにくいことがある。

【0030】本発明の塗布液を基体に塗布する方法は、特に限定されないが、例えば、スピコート、ディップコート、スプレーコートなどの方法が好適に使用できる。また、スプレーコート法を用いて表面に凹凸を形成し、防眩効果を付与してもよく、また、基体の上にシリカ被膜などのハードコートを設定してもよい。さらには、本発明における導電膜をスピコートまたはスプレーコートのいずれかの方法で形成し、その上に前記したケイ素化合物を含む溶液をスプレーコートして、表面に凹凸を有するシリカ被膜のノングレアコートを設定してもよい。

【0031】本発明の塗布液に低沸点溶媒を用いる場合には、室温での乾燥で均一な塗膜が得られるが、沸点が100~250℃の範囲にある中~高沸点溶媒を用いる場合には、室温乾燥では溶媒が塗膜中に残留するため、加熱処理を行う。加熱温度の上限は基体に用いるガラス、プラスチックなどの基体の軟化点によって決定される。この点も考慮すると好ましい加熱温度範囲は100~500℃である。

【0032】本発明においては、上記方法で形成した導電膜の上に、光の干渉作用を利用して低反射性膜を形成できる。例えば、基体がガラスの場合(屈折率 $n=1.52$)、導電膜の上に、(導電膜の屈折率)/(低屈折率膜の屈折率)の比の値が約1.23となるような低屈折率膜を形成することによって反射率を最も低減させることができる。反射率の低減には可視光領域において、特に555nmの光の反射率を低減させることが好ましいが、実用上は反射外観などを考慮して適宜決定することが好ましい。

【0033】こうした2層からなる低反射性導電膜の最外層の低屈折率膜は、 MgF_2 ゾルを含む溶液やケイ素化合物を含む溶液から選ばれる1種以上の溶液を用いて形成した膜が好ましい。屈折率の点では MgF_2 が最も低く、反射率低減のためには MgF_2 ゾルを含む溶液を用いてなる MgF_2 を主成分とする膜が好ましいが、膜の硬度や耐擦傷性の点では SiO_2 を主成分とする膜が好ましい。

【0034】低屈折率膜形成用のケイ素化合物を含む溶液としては種々のものが使用できるが、例えば、シリコンテトラエトキシド、シリコンテトラメトキシド、シリコンテトライソプロポキシド、シリコンテトラブトキシドなどのモノマー、またはそれらの重合体が好ましい。

【0035】ケイ素化合物は、通常、アルコール、エス

テル、エーテルなどに溶解して用いるが、また、前記溶液に塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フッ酸、またはアンモニア水溶液を添加して加水分解して用いることもできる。溶液中のケイ素化合物の含有量は特に限定されないが、固形分量が多すぎると保存安定性が低下するので溶媒に対して30重量%以下の固形分量で使用するが好ましい。

【0036】また、低屈折率膜形成用に MgF_2 を使用する場合には、 MgF_2 の微粒子を用い、前記と同様にして該微粒子を水や有機溶媒などの溶媒に安定なコロイド粒子として均一に分散させた水性ゾル、またはオルガノゾルとして使用する。分散液中の MgF_2 の好ましい濃度はケイ素化合物の場合と同様である。有機溶媒としては前記の有機溶媒が使用できる。

【0037】また、上記の溶液または分散液には膜の強度を向上させるために、バインダとして Zr 、 Ti 、 Sn 、 Al などのアルコキシドや、これらの部分加水分解物を添加して、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 などの1種または2種以上の複合物を MgF_2 や SiO_2 と同時に析出させてもよい。上記溶液または分散液へのこれらのアルコキシドなどバインダの添加量は、ケイ素化合物および/または MgF_2 に対して0.1～10重量%が好ましい。

【0038】さらに、必要により、基体との濡れ性を向上させるために、上記の溶液または分散液に界面活性剤を添加してもよい。添加される界面活性剤としては、例えば、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルエーテル硫酸エステルなどが挙げられる。

【0039】以上の低屈折率膜形成用溶液または分散液を用い、導電膜形成の場合と同様の方法で導電膜上に低屈折率膜を形成させる。本発明の低反射性導電膜の形成方法は、多層干渉効果による低反射性の導電膜にも応用できる。反射防止性能を有する多層の低反射性膜の構成としては、例えば、反射防止をしたい光の波長を λ として、基体側より、高屈折率層—低屈折率層を光学厚み $\lambda/2-\lambda/4$ 、または $\lambda/4-\lambda/4$ で形成した2層の低反射性膜、基体側より中屈折率層—高屈折率層—低屈折率層を光学厚み $\lambda/4-\lambda/2-\lambda/4$ で形成した3層の低反射性膜、基体側より低屈折率層—中屈折率層—高屈折率層—低屈折率層を光学厚み $\lambda/2-\lambda/2-\lambda/2-\lambda/4$ で形成した4層の低反射性膜などが典型例として知られている。

【0040】以上のように本発明の方法により、 Ru の金属微粒子を含有する導電膜は、可視光領域全般にわたって吸収を生じるため、コントラストの向上にも寄与し、かつ低反射性にも優れている。

【0041】本発明において、上記の導電膜または上記の低反射性導電膜を形成する基体としては、1) ブラウン管パネル、2) 複写機用ガラス板、3) 計算機用パネル、4) クリーンルーム用ガラス、5) CRT、LCD

などの表示装置の前面板、などの各種ガラス基体、またはプラスチック基体などが挙げられる。

【0042】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されない。なお、実施例および比較例における使用割合および%は重量基準である。また、実施例および比較例において得られた膜の評価方法は次のとおりであり、結果は表1に示した。なお、表中の「 $7.2E2$ 」なる記載は、 7.2×10^2 の意であり、他も同様である。

【0043】1) 導電性評価：ローレスタ抵抗測定器

(三菱化学社製)により膜表面の表面抵抗を測定した。

2) 耐擦傷性：擦傷性測定器(LION社製50-50)により1kg荷重下で膜表面を50回往復後、その表面の傷付きを目視で判断した。評価基準は、○：傷が全くつかない、△：傷が多少つく、×：一部に膜剥離が生じる、とした。

【0044】3) 鉛筆硬度：1kg荷重下において種々の硬度の鉛筆で膜表面を走査し、その後目視により表面に傷が生じ始める鉛筆の硬度を膜の鉛筆硬度と判断した。

4) 視感反射率：GAMMA分光反射率スペクトル測定器により多層膜の400～700nmでの視感反射率を測定した。

5) 視感透過率：スペクトロフォトメータU-3500(日立製作所製)により380～780nmでの視感透過率を測定した。

【0045】6) 耐候性評価：フォトドライクリーナPL7-200(センエンジニアリング社製)により254nmを主波長とする紫外線を200時間照射後の膜の表面抵抗値を測定した。

7) 耐薬品性評価：5%NaCl液に100時間浸漬した後の膜の表面抵抗値を測定した。

【0046】また、得られた金属微粒子の粉体体積抵抗は4端子法により測定し、得られたゾルの平均凝集粒径は大塚電子社製レーザー回折式粒径測定装置LPA-3100により測定した。得られたゾルの平均一次粒径は日本電子社製透過型電子顕微鏡100CXによって観察して代表20個の粒子の粒径を平均して求めた。得られた膜の膜厚は膜破断面の走査型電子顕微鏡観察より測定し、導電液の粘度はE型粘度計により20℃で測定した。

【0047】【例1】三塩化ルテニウム水溶液(固形分10%)に水素化ホウ素ナトリウム液をルテニウムに対して4倍モル添加して金属ルテニウムを還元析出させた。この金属ルテニウムを充分洗浄した後、100℃で24時間乾燥を行い金属ルテニウム粉末を得た。得られた金属ルテニウム粉末の粉体体積抵抗は0.0005Ωcmであった。

【0048】この金属ルテニウム粉末をサンドミルで2

0分間粉碎した。このときの液中の金属ルテニウムの平均凝集粒径は89nmであった。また、平均一次粒径は15nmであり、一次粒径の最大値と最小値との差は5nm以内で粒径はきわめて均一であった。その後濃縮を行い固形分5%の分散液を得た(A液)。

【0049】シリコンテトラエトキシドをエタノールに溶かし塩酸酸性水溶液で加水分解を行わせ、 SiO_2 換算で5%となるようにエタノールで調整した(B液)。A液とB液をA液/B液=8/2となるように混合し、その後超音波を1時間照射して混合液を得た(C液)。水:エタノール:メタノール:プロピレングリコールモノメチルエーテル=50:42:5:3(重量比)の混合液を調製した(D液)。

C液をD液で固形分(本例の場合はルテニウム金属微粒子のみ)が1.0%となるように希釈した(E液)。E液の粘度は0.98cPであった。E液を14インチブラウン管パネル表面にスピンコート法で塗布し、180℃で30分間加熱して導電膜を形成させた。得られた導電膜の膜厚は90nmであった。

【0050】[例2]三塩化ルテニウム水溶液(固形分10%)にクエン酸ナトリウムをルテニウムに対し10倍モル添加し、さらに水素化ホウ素ナトリウム液をルテニウムに対して4倍モル添加し、金属ルテニウムを還元析出させた。この後、余剰イオンを限外濾過で除去し、金属ルテニウムを5.8%含有するルテニウムゾル液を調製した(F液)。

【0051】得られたゾルの平均凝集粒径は60nmであった。また、平均一次粒径は9nmであり、一次粒径の最大値と最小値との差は5nm以内で粒径はきわめて均一であった。また、このゾルを100℃で乾燥して得られた金属粉末の粉体体積抵抗は0.0003Ωcmであった。

【0052】水:ブチルセロソルブ:N-メチルピロリドン=87:10:3(重量比)の混合液を調製した(G液)。

F液をG液で固形分0.6%(本例の場合はルテニウム金属微粒子のみ)となるように希釈した(H液)。H液の粘度は1.02cPであった。

イソプロピルアルコール:プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート:ジアセトンアルコール=6:3:1(重量比)の混合液を調製した(U1液)。

H液を14インチブラウン管表面にスピンコート法で塗布した後、膜(導電膜)の上にB液をU1液で0.85%に希釈したものをスピンコート法で塗布し、160℃で30分焼成し低反射性導電膜を得た。なお、導電膜の膜厚は70nmであった。

【0053】[例3]三塩化ルテニウム水溶液(固形分10%)にギ酸をルテニウムに対し3倍モル添加し、その後、クエン酸をルテニウムに対し10倍モル添加し、さらに水素化ホウ素ナトリウム液をルテニウムに対して

4倍モル添加し、金属ルテニウムを還元析出させた。この後、遠心分離で金属ルテニウムを分離し、蒸留水を加え再分散させた後、イオン交換樹脂で余剰イオンを除去し、金属ルテニウムを4.3%含有するルテニウムゾル液を調製した(F2液)。

【0054】得られたゾルの平均凝集粒径は32nmであった。また、平均一次粒径は5nmであり、一次粒径の最大値と最小値との差は5nm以内で粒径はきわめて均一であった。また、このゾルを100℃で乾燥して得られた金属粉末の粉体体積抵抗は0.0003Ωcmであった。

【0055】F2液をG液で固形分が0.45%(本例の場合はルテニウム金属微粒子のみ)となるように希釈した(H2液)。H2液の粘度は1.01cPであった。H2液を14インチブラウン管表面にスピンコート法で塗布した後、膜(導電膜)の上にB液をU1液で0.85%に希釈したものをスピンコート法で塗布し、160℃で30分焼成し低反射性導電膜を得た。なお、導電膜の膜厚は60nmであった。

【0056】[例4]塩化第二スズ(SnCl_4)水溶液とビス2アンチモン酸2カリウム($\text{K}_2(\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)水溶液を、 $\text{Sn}/\text{Sb}=90/10$ (原子比)となるように混合し、この溶液をアンモニア水でpH11に調整し、60℃に保持した溶液中に滴下し、沈殿析出させた。

【0057】この沈殿物を洗浄濾別し、100℃で12時間乾燥後、600℃で5時間大気中で焼成し、アンチモンドープ酸化スズ($\text{Sb}:\text{SnO}_2$)微粒子を得た。この粒子を液中の平均凝集粒径が50nm(平均一次粒径は15nm)になるまで衝撃粉碎法で粉碎し、その後濃縮し固形分が4.3%の液を得た(K1液)。

【0058】例3記載の(F2液)と(K1液)をF2液/K1液が95/5(重量比)となるように混合した。なお、ルテニウム金属微粒子の平均凝集粒径は32nmであった。また、平均一次粒径は5nmであり、一次粒径の最大値と最小値との差は5nm以内で粒径はきわめて均一であった。その後この混合液をG液で固形分(ルテニウム金属微粒子と $\text{Sb}:\text{SnO}_2$ 微粒子との総量)が0.5%となるように希釈した(H3液)。H3液の粘度は1.10cPであった。なお、ルテニウム金属微粒子/ $\text{Sb}:\text{SnO}_2$ 微粒子(重量比)は95/5であった。

【0059】H3液を14インチブラウン管表面にスピンコート法で塗布した後、膜(導電膜)の上にB液をU1液で0.90%に希釈したものをスピンコート法で塗布し、160℃で30分焼成し低反射性導電膜を得た。なお、導電膜の膜厚は75nmであった。

【0060】[例5]塩化第二スズ(SnCl_4)水溶液と硝酸インジウム水溶液を、 $\text{Sn}/\text{In}=15/85$ (原子比)となるように混合し、この溶液をアンモニア

水でpH12に調整し、60℃に保持した溶液中に滴下し、沈殿析出させた。この沈殿物を洗浄濾別し、100℃で10時間乾燥後、600℃で5時間窒素中で焼成し、スズドープ酸化インジウム（ITO）微粒子を得た。この粒子を液中の平均凝集粒径が80nm（平均一次粒径は30nm）になるまで衝撃粉碎法で粉碎し、その後濃縮を行い固形分が4.3%の液を得た（K2液）。

【0061】例3記載の（F2液）と（K2液）をF2液/K2液が93/7（重量比）となるように混合した。なお、ルテニウム金属微粒子の平均凝集粒径は32nmであった。また、平均一次粒径は5nmであり、一次粒径の最大値と最小値との差は5nm以内で粒径はきわめて均一であった。その後この混合液をG液で固形分（ルテニウム金属微粒子とITO微粒子との総量）が0.55%となるように希釈した（H4液）。H4液の粘度は1.15cPであった。なお、ルテニウム金属微粒子/ITO微粒子（重量比）は93/7であった。

【0062】H4液を14インチブラウン管表面にスピコート法で塗布した後、膜上にB液をU1液で0.93%に希釈したものをスピコート法で塗布し、160℃で30分焼成し低反射性導電膜を得た。なお、導電膜の膜厚は80nmであった。

【0063】【例6】塩化ルテニウム水溶液を、アンモニア水でpH10に調整し、60℃に保持した溶液中に滴下し、沈殿析出させた。この沈殿物を洗浄濾別し、100℃で10時間乾燥後、500℃で2時間大気中で焼成し、酸化ルテニウム（RuO₂）微粒子を得た。この粒子を液中の平均凝集粒径が95nm（平均一次粒径は20nm）になるまで衝撃粉碎法で粉碎し、その後濃縮を行い固形分が4.3%の液を得た（K3液）。

【0064】例3記載の（F2液）と（K3液）をF2液/K3液が70/30となるように混合した。なお、ルテニウム金属微粒子の平均凝集粒径は32nmであった。また、平均一次粒径は5nmであり、一次粒径の最大値と最小値との差は5nm以内で粒径はきわめて均一であった。その後この混合液をG液で固形分（ルテニウ

ム金属微粒子とRuO₂微粒子との総量）が0.62%となるように希釈した（H5液）。H5液の粘度は1.35cPであった。なお、ルテニウム金属微粒子/RuO₂微粒子（重量比）は70/30であった。

【0065】H5液を14インチブラウン管表面にスピコート法で塗布した後、膜（導電膜）上にB液をU1液で0.95%に希釈したものをスピコート法で塗布し、160℃で30分焼成し低反射性導電膜を得た。なお、導電膜の膜厚は100nmであった。

【0066】【例7（比較例）】塩化第二スズ（SnCl₄）と塩化アンチモンを、Sn/Sb=85/15（原子比）となるように混合し、この溶液をアンモニア水でpH10に調整し、50℃に保持した溶液中に添加し、沈殿析出させた。この沈殿物を洗浄、濾別し、100℃で12時間乾燥後650℃で3時間大気中で焼成し、アンチモンドープ酸化スズ微粒子を得た。この微粒子をサンドミルで2時間粉碎した。このときの液中のアンチモンドープ酸化スズ微粒子の平均粒径は65nmであった。その後濃縮を行い固形分が5%の液を得た。

【0067】この液をD液で固形分1.2%に希釈し、14インチブラウン管パネル表面にスピコートした。さらにこの膜の上にB液をU1液で0.9%に希釈した液をスピコート法で塗布し、160℃で20分間焼成し2層膜を形成させた。

【0068】【例8（比較例）】硝酸銀水溶液（銀換算固形分10%）にクエン酸ナトリウムを銀に対して5倍モル添加した後、硝酸鉄を銀に対して3倍モル添加し沈殿析出させた。この沈殿物を遠心分離で分離した後、蒸留水を加え再分散を行いその後イオン交換樹脂による脱塩を行い固形分3.2%の銀ゾルを得た（I液）。I液をG液で固形分が0.45%となるように希釈した（J液）。J液を14インチブラウン管表面スピコート法で塗布し、その膜の上にB液をU1液で0.85%に希釈したものをスピコート法で塗布し、160℃で30分焼成し低反射導電膜を得た。

【0069】

【表1】

例	表面 抵抗値 Ω/\square	耐擦 傷性	鉛筆 硬度	視感 反射率 %	視感 透過率 %	耐候性 ^{*1} Ω/\square	耐薬品性 ^{*2} Ω/\square
1	7.2E2	○	2H	—	84	7.2E2	7.2E2
2	9.8E1	○	3H	0.4	82	8.5E1	8.9E1
3	1.9E2	○	6H	0.3	85	1.5E2	2.1E2
4	2.0E2	○	7H	0.3	87	1.9E2	2.0E2
5	1.8E2	○	6H	0.2	87	2.0E2	2.3E2
6	1.2E2	○	7H	0.3	85	1.2E2	1.2E2
7	6.0E7	○	5H	1.4	100	6E7	8E7
8	6.0E2	○	4H	0.5	80	5E13	3E12
*1: 紫外線照射後の面抵抗 *2: 5%NaCl液に浸漬後の面抵抗							

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、スプレーまたはスピコートなどの簡便な方法により効率よく優れた導電膜を提供できる。本発明はRu金属微粒子による導電膜を提

供するため、電磁波を容易にシールドでき、かつ比較的安価に製造できる。特に、CRTのパネルフェイス面などの大面積の基体にも充分適用でき、量産も可能であるため工業的価値は非常に高い。